



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10L 1/32	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/34969 (43) Date de publication internationale: 25 septembre 1997 (25.09.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00475</p> <p>(22) Date de dépôt international: 17 mars 1997 (17.03.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/03547 15 mars 1996 (15.03.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ECOTEC FRANCE [FR/FR]; 23, rue des Grands-Augustins, F-75006 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HAUPAIS, Alain [FR/FR]; Allée de la Cruzette, F-69890 La Tour-de-Salvagny (FR). SCHULZ, Philippe [FR/FR]; 15, avenue du 11-Novembre, F-69110 Sainte-Foy-lès-Lyon (FR). BROCHETTE, Pascal [FR/FR]; 3, place Mulot, F-64000 Pau (FR).</p> <p>(74) Mandataire: ROPITAL-BONVARLET, Claude; Cabinet Beau de Loménie, 51, avenue Jean-Jaurès, Boîte postale 7073, F-69301 Lyon Cédex 07 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: EMULSIFIED FUEL AND ONE METHOD FOR PREPARING SAME</p> <p>(54) Titre: COMBUSTIBLE EMULSIONNE ET L'UN DE SES PROCEDES D'OBTENTION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Novel fuels consisting of emulsions of water in hydrocarbons (e.g. diesel fuel) are disclosed. The underlying problem is that of providing fuels (e.g. for engines) consisting of stable, non-polluting, low-cost water/hydrocarbon emulsions. The solution provided consists of an emulsion of water in at least one hydrocarbon, said emulsion including a surfactant system that essentially comprises a sorbitan sesquiolate (I), a polyethylene glycol monooleate (II) and a nonylphenol ethoxylate (III), characterised in that the average droplet size of the aqueous dispersed phase is no higher than 1 µm, with a standard deviation of 1 µm, and in that the emulsifying system composition is I:II:III → 3:2:1 parts by weight. The surfactant system has an HLB from 6 to 8. A method for preparing said emulsions is also disclosed. The fuels may be used as diesel oil, petrol, kerosene or fuel oil optionally emulsified with water.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne des nouveaux combustibles constitués par des émulsions d'eau dans des hydrocarbures (gazole e.g.). La problématique sous-tendant l'invention est la fourniture de combustibles (e.g. carburants) formés par des émulsions eau/hydrocarbures stables non polluants et économiques. La solution proposée consiste en une émulsion d'eau dans au moins un hydrocarbure, ladite émulsion comprenant un système tensioactif comportant essentiellement: un sesquiolate de sorbitan (I), un monooléate de polyéthylèneglycol (II), un éthoxylate de nonylphénol (III), caractérisée en ce que la taille moyenne des gouttelettes de phase dispersée aqueuse est inférieure ou égale à 1 µm, avec un écart type de 1 µm, et en ce que la composition de système émulsifiant est la suivante, I : II : III → 3 : 2 : 1 parties en poids. Le système tensioactif présente une HLB comprise entre 6 et 8. L'invention a également pour objet un procédé permettant d'obtenir ces émulsions. Application: gazoles, essences, kérosènes, mazouts, fuels émulsionnés avec de l'eau.</p> <p style="text-align: center;">BEST AVAILABLE COPY</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMBUSTIBLE EMULSIONNE ET L'UN DE SES PROCEDES D'OBTENTION**DOMAINE TECHNIQUE :**

5 Le domaine de la présente invention est celui des compositions combustibles, en particulier, des carburants destinés à être utilisés dans les moteurs thermiques. Plus précisément, les combustibles envisagés dans le cadre de l'invention contiennent majoritairement des hydrocarbures liquides et notamment :

- ceux d'origine minérale tels que les dérivés de pétrole du type essences,
10 gazoles, kérosènes, mazouts et/ou tels que les dérivés de charbon ou du gaz (carburants de synthèse).

- ceux d'origine végétale tels que les huiles végétales esterifiées ou non,
- et leurs mélanges.

15 La présente invention vise plus spécifiquement de nouvelles compositions de combustibles constituées par des émulsions d'eau dans au moins un hydrocarbure et généralement dans un mélange d'hydrocarbures, comme par exemple celui qui compose le gazole. Il va donc être question dans le présent exposé d'émulsions stabilisées *eau/hydrocarbures*, comprenant des tensioactifs propres à permettre l'émulsification et la stabilisation de telles émulsions.

20 La présente invention a également pour objet un procédé d'obtention de combustibles (e.g. carburants) émulsionnés *eau/hydrocarbures* associés à un ou plusieurs tensioactifs.

ART ANTERIEUR :

25

La présente invention s'inscrit dans la démarche, depuis longtemps en vogue, de mise au point de compositions de combustibles notamment de carburants comprenant des produits de substitution des dérivés de pétrole, dans des soucis d'économie et de limitation de la pollution.

30 L'eau est très vite apparue comme un additif ou un substituant partiel intéressant de l'essence ou du gazole. L'eau est en effet un liquide peu onéreux et non toxique, qui s'est montré apte à diminuer la consommation en carburant, de même que l'émission de polluants visibles ou non.

35 Malgré tous ces avantages présumés, aucun carburant *eau/hydrocarbures* n'a jusqu'alors été utilisé industriellement, à grande échelle, dans des applications concrètes, en raison de difficultés rédhibitoires de mise en oeuvre et d'utilisation.

Selon une première approche, il a été envisagé de prévoir le stockage séparé d'eau et de carburant sur le véhicule et leur mélange au moment de l'utilisation. Cette approche nécessite l'implantation à bord du véhicule d'un dispositif complexe et sophistiqué de mélange et de dosage spécifiques. Le coût, l'encombrement et la fragilité de tels dispositifs sont apparus comme étant totalement dissuasifs pour le développement de cette approche.

La deuxième approche appréhendable consiste à mettre en oeuvre des mélanges tout prêts d'eau et de carburant, mais cela était sans compter avec les problèmes considérables de stabilité au stockage de tels mélanges dans des domaines de température variant de - 20° C à - 70° C, et de stabilité dans des conditions d'utilisation de l'émulsion dans un réservoir.

Il existe ainsi de multiples propositions techniques infructueuses, qui visaient, en vain, à fournir des carburants émulsionnés comprenant de l'eau et, plus généralement, de nouveaux carburants non polluants, et entraînant une faible consommation.

A titre d'illustration d'un tel état de la technique, on peut citer la demande de brevet français N° 2 470 153 qui divulgue un carburant émulsionné, comprenant des hydrocarbures, de l'eau, un alcool (méthanol, éthanol) et un système émulsifiant formé par du monooléate de sorbitan et par du nonylphénol éthoxylé. La concentration du système émulsifiant dans l'émulsion est comprise entre 3 et 10 % en volume. La présence indispensable d'alcool dans cette émulsion, constitue un élément extrêmement pénalisant, notamment au regard de l'économie et des performances moteurs susceptibles d'être obtenues avec cette émulsion. En outre, il y a lieu de noter que la stabilité de cette émulsion *eau-alcool/hydrocarbure* n'est pas des plus probantes. En effet, au bout de 72 heures de stockage de l'émulsion, ce qui correspond à une durée réaliste de non- utilisation d'un véhicule fonctionnant avec ce carburant, on assiste à un début de séparation de phases (déphasage/démixtion) entre les hydrocarbures et le mélange hydroalcoolique. Les hydrocarbures déphasés (séparés) au terme de cette durée peuvent représenter jusqu'à 3 % en volume de l'émulsion. Il est aisé d'imaginer qu'après quelques jours de stockage, le déphasage de cette émulsion selon la demande N° 2 470 153 est suffisamment important pour devenir rédhibitoire au fonctionnement, dans des conditions normales d'application.

On connaît par ailleurs au travers du brevet US N° 4 877 414 un carburant émulsionné comportant un certain nombre d'additifs, dont un système émulsifiant formé par du sesquioléate de sorbitan, du mono-oléate de sorbitan et de l'éther de polyoxyéthylène (6 OE) de dodécylalcool. De manière préférée selon ce brevet, la

concentration totale de tous les additifs est d'environ 2,1 %. Hormis le système émulsifiant, les autres additifs susceptibles d'être employés peuvent être : une mono- α -oléfine (décène-1), le méthoxyméthanol, le toluène, un alkyle benzène et l'hydroxyde de calcium. Cette formulation est extrêmement complexe, ne serait-ce que par le nombre d'additifs mis en oeuvre. Elle est en outre relativement onéreuse. Enfin, le carburant émulsionné selon ce brevet souffre lui-aussi d'un manque de stabilité, en particulier à basse température. La Demanderesse a d'ailleurs pu mettre cela clairement en évidence en reproduisant l'exemple préféré de mise en oeuvre du carburant émulsionné selon ce brevet US. Il s'est avéré que l'émulsion se sépare (déphase) en une heure. Le phénomène est encore accentué à basse température inférieure à 5° C. On ose alors à peine imaginer, ce qui pourrait se produire dans des réservoirs de véhicule contenant cette émulsion et placés dans des conditions hivernales réelles d'utilisation.

L'abrégé du brevet japonais N° 77-69 909 donné dans le chemical abstract 87 : 138 513 x, concerne un carburant émulsionné (kérosène : eau) comprenant du sesquioléate de sorbitan et de l'éther de polyéthylène glycol de nonylphénol, à titre d'émulsifiants. La taille des gouttelettes de phase dispersée aqueuse est $\leq 20 \mu$ et en moyenne de l'ordre de 10μ . Cette proposition technique ne permet pas elle non plus, de satisfaire convenablement aux objectifs de stabilité physicochimiques, de limitation de la pollution, d'économie et de réduction de la consommation en carburant. Cet enseignement technique ne peut donc être d'aucun secours pour un homme du métier se plaçant dans la démarche prospective de l'invention.

Un autre chemical abstract, N° 101 : 57 568 z, résumant le brevet brésilien n° 82 4 947, vise un combustible émulsionné comprenant des hydrocarbures constitués par des dérivés de pétrole extrêmement visqueux et lourds, de l'eau, de l'éthanol et un émulsifiant constitué par du nonylphénol éthoxylé. Ce combustible émulsionné est destiné à être utilisé dans les fours, les brûleurs à mazout conventionnels. Ce combustible ne saurait répondre aux spécifications attendues de performances de combustion, de limitation des polluants et de faible consommation. En outre, la stabilité physicochimique de cette émulsion n'est pas bonne.

La demande de brevet internationale PCT WO-93/18117, au nom de la Demanderesse, décrit des combustibles émulsionnés que la présente invention se propose de perfectionner.

Ces combustibles émulsionnés, qui peuvent être des carburants, comprennent des quantités spécifiques d'hydrocarbures et un ensemble d'additifs en quantité mineure dont notamment un système émulsifiant comprenant de l'oléate de sorbitan, du

polyalkylène glycol et de l'éthoxylate d'alkylphénol. La phase dispersée de ces combustibles émulsionnés est constituée par de l'eau présente à hauteur de 5 à 35 % en poids tandis que les additifs sont présents à hauteur de 0,1 à 1,5 % en poids.

Les plages de concentration en oléate de sorbitan, en polyalkylène glycol et en éthoxylate d'alkylphénol sont, respectivement (en % en poids), de 0,20-0,26/0,20-0,25/0,20-0,27. Toute la demande de brevet fait état de la mise en oeuvre de quantités égales de ces trois additifs principaux : 1/1/1.

Les performances de ces combustibles émulsionnés connus, en terme de stabilité, de réduction des polluants visibles et invisibles, de réduction de la consommation et d'économie, sont tout à fait perfectibles. En particulier, la recherche et développement sur ces carburants émulsionnés a permis de révéler que des améliorations en terme de coût et de stabilité de l'émulsion étaient souhaitables, notamment dans des conditions réelles d'utilisation sur véhicule.

Il ressort de cette revue de l'art antérieur qu'il existe un besoin insatisfait en un combustible émulsionné qui soit physicochimiquement stable (pas de déphasage), peu polluant, économique et réducteur de consommation.

Forte de ce constat, la Demanderesse s'est donc fixée un certain nombre d'objectifs qui vont être énumérés ci-après.

L'un des objectifs essentiel de la présente invention est de pallier cette lacune en fournissant un combustible émulsionné, en particulier un carburant, formé par une émulsion stable *eau/hydrocarbures*, qui reste parfaitement homogène sur de longues périodes de temps, aussi bien dans des réservoirs de stockage que dans des éléments des circuits constituant les dispositifs de combustion, dans lesquels lesdits combustibles sont susceptibles d'être utilisés.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir de nouveaux carburants émulsionnés perfectionnés procurant de bons résultats en matière de réduction de la consommation de combustibles et de réduction de l'émission de polluants visibles que sont les fumées et les particules solides et de polluants invisibles gazeux tels que CO, NO_x et/ou SO₂, hydrocarbures imbrûlés et CO₂.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir de nouveaux combustibles émulsionnés qui soient d'un prix de revient faible, de manière à ne pas annihiler le gain procuré par le remplacement partiel d'hydrocarbures coûteux par de l'eau.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation de combustibles émulsionnés stables, non polluants et économiques,

lequel procédé se devant d'être lui-aussi peu onéreux et par ailleurs facile à mettre en oeuvre, sans protocole opératoire et dispositif sophistiqués.

Dans un tel contexte, la Demanderesse a poursuivi son effort inventif et a mis au point de nouveaux combustibles émulsionnés perfectionnés, dont l'originalité est,

d'une part, de présenter une phase dispersée aqueuse, constituée de gouttelettes de taille réduite dotées d'un film interfacial permettant de parer au phénomène de coalescence. Il est en outre essentiel pour la stabilité de l'émulsion que la distribution de taille des gouttelettes d'eau soit aussi fine que possible,

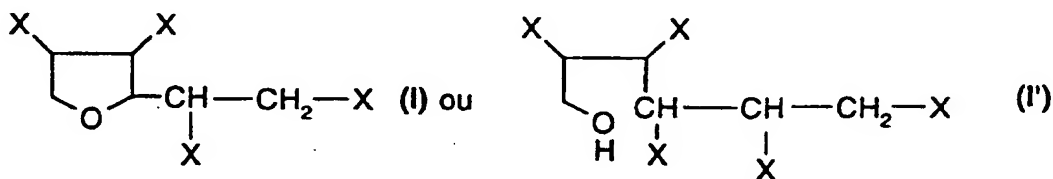
et d'autre part, de sélectionner une composition du système émulsifiant concourant à l'obtention des spécifications de stabilité, de taille et de distribution de taille gouttelettes de la phase aqueuse dans la phase gazole.

EXPOSE SUCCINCT DE L'INVENTION :

D'où il s'ensuit que la présente invention concerne un combustible émulsionné perfectionné, constitué par une émulsion d'eau dans au moins un hydrocarbure, ledit combustible étant caractérisé

→ en ce que cette émulsion comporte un système émulsifiant comprenant :

Δ (I) au moins un ester de sorbitol de formule générale :

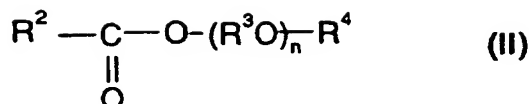


dans laquelle :

- les radicaux X sont identiques ou différents entre eux et correspondent chacun à : OH, R¹COO- avec R¹ représentant un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par des hydroxyles et ayant de 7 à 22 atomes de carbone, R¹ étant de préférence un reste acide gras privé d'un carboxyle terminal,

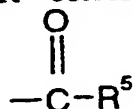
cet ester (I) présentant une HLB comprise entre 1 et 9 ;

Δ (II) au moins un ester d'acide gras de formule générale :

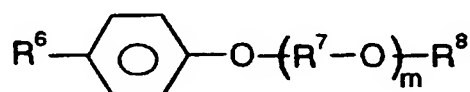


dans laquelle :

- R² représente un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par des fonctions hydroxyles et ayant de 7 à 22 atomes de carbone, R² étant de préférence un reste acide gras privé d'un carboxyle terminal,
- R³ étant un alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₀, de préférence en C₂-C₃,
- n est un nombre entier supérieur ou égal à 6 de préférence compris entre 6 et 30,
- R⁴ correspond à : H, alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₀,



avec R⁵ répondant à la même définition que celle donnée supra pour R² ;
cet ester (II) ayant de préférence une HLB supérieure ou égale à 9 ;
Δ (III) au moins un alkylphénolpolyalcoxylé de formule générale :



dans laquelle :

- R⁶ représente un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, de préférence en C₅-C₂₀ ;
- m est un nombre entier supérieur ou égal à 8, de préférence compris entre 8 et 15,
- R⁷ et R⁸ répondent respectivement aux mêmes définitions que celles données supra pour R³ et R⁴ de la formule (II),
cet ester (III) ayant de préférence une HLB comprise entre 10 et 15 ;

→ en ce que ce système émulsifiant a une HLB globale comprise entre 6 et 8, de préférence entre 6,5 et 7,5.

→ et en ce que l'émulsion est réalisée de telle sorte que la taille moyenne des gouttelettes de phase dispersée aqueuse soit inférieure ou égale à 3 μm , de préférence à 2 μm et plus préférentiellement encore à 1 μm , avec un écart-type inférieur à 1 μm .

5 Ces caractéristiques avantageuses et innovantes portant :

- sur le profil dimensionnel des gouttelettes de phase aqueuse
- et sur la sélection inventive d'une composition appropriée pour le système émulsifiant,

se démarquent très clairement de l'invention selon le WO 93 18 117, que perfectionne
10 la présente invention.

Les carburants émulsionnés perfectionnés qui sont dotés de ces caractéristiques, bénéficient d'une grande stabilité au stockage sur de longues périodes de temps. Ils ne déphasent pas (séparation de phase) et ce aussi bien dans des réservoirs que dans les divers éléments constituant les circuits d'alimentation de
15 dispositifs propres à servir de siège à la combustion, à savoir : moteurs à explosion, brûleurs...

L'émulsion selon l'invention reste parfaitement homogène de sorte que les risques d'anomalie de fonctionnement des dispositifs de combustion sont extrêmement limités. Cette absence de déphasage (séparation de phases) et de coalescence, que ce soit par
20 gravité ou par tout autre moyen de séparation (filtration, effet centrifuge...), constitue un progrès technique majeur, qui permet d'envisager concrètement les applications industrielles et commerciales sérieuses.

Il s'agit là de réels perfectionnements par rapport au carburant émulsionné selon le WO 93 18 117.

25 Au sens de la présente invention, la stabilité de l'émulsion s'entend comme un maintien de celle-ci dans son état physicochimique initial d'émulsion homogène (pas de déphasage, pas de coalescence des gouttelettes de phase dispersée), lors d'un stockage d'au moins 3 mois à température ambiante.

Par ailleurs, les combustibles émulsionnés selon l'invention procurent
30 parallèlement des performances tout à fait intéressantes et satisfaisantes, en ce qui concerne la réduction des émissions polluantes et de la consommation, et ce pour un prix de revient raisonnable.

Il est à noter que ces acquis n'ont pas été obtenus au détriment des performances de combustion (rendements thermique et thermomécanique de haut
35 niveau).

De plus, l'absence de gouttelettes de grande taille permet de minimiser les problèmes de colmatage, de perte de charge et/ou de séparation d'eau dans les organes de filtrage, tels que ceux qu'on peut trouver dans des circuits d'alimentation en combustible émulsionné. Ces problèmes se posent, en outre, avec d'autant plus d'acuité par grand froid provoquant le gel des gouttelettes de phase aqueuse, ce qui conduit à la formation de billes ayant une capacité de colmatage supérieure à celle des gouttelettes liquides. L'avatar que cause le gel des gouttelettes peut être minimisé par addition d'antigels.

La valeur moyenne en diamètre de gouttelettes de phase aqueuse fixée à 3 μm , de préférence 1 μm et plus préférentiellement encore à 1 μm , et assortie d'un écart-type de 1 μm maximum est apparue comme étant l'un des facteurs déterminant pour garantir la stabilité de l'émulsion et en particulier la limitation des phénomènes de coalescence et de déphasage. Conformément à l'invention, on prévoit donc un profil granulométrique « monodisperse » autour de 1 μm en pratique (Cf courbe de la Figure 5). Cela signifie que la population de gouttelettes est homogène en taille, cette dernière étant en outre suffisamment basse pour concourir à la stabilité.

Au sens de la présente invention, le sigle HLB désigne : "Hydrophile-Lipophile-Balance". Il s'agit d'un paramètre bien connu de caractérisation des émulsifiants. L'ouvrage de référence dans le domaine des émulsions, à savoir : "EMULSIONS : THEORY AND PRACTICE. Paul BECHER - REIN HOLD - Publishing Corp - ACS Monograph - Ed, 1965" donne au chapitre "the chemistry of emulsifying agents" - p. 232 et suivantes - une définition détaillée de l'HLB. Cette dernière est incorporée par référence dans le présent exposé.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION :

La composition qualitative et quantitative du système émulsifiant est également un élément essentiel de l'invention, qui contribue aux résultats obtenus notamment au regard de la stabilité.

Avantageusement, l'émulsion comprend au moins 5 % en poids d'eau et la concentration en système émulsifiant par rapport à la masse totale du combustible est inférieure ou égale à 3 % en poids, de préférence à 2 % en poids.

Conformément à une forme préférée de réalisation de l'invention le système émulsifiant comprend les 3 composés (I), (II) et (III) dans les proportions suivantes :

(I) de 2,5 à 3,5 parties en poids

de préférence 3 parties en poids

(II) de 1,5 à 2,5 parties en poids

de préférence 1,5 à 2 parties en poids

(III) de 0,5 à 1,9 parties en poids

5 de préférence 0,5 à 1,5 parties en poids.

L'ester d'acide gras et de sorbitan (I) est, de préférence, essentiellement constitué par un ou plusieurs oléates de sorbitan en C₁₈, éventuellement associé à un ou plusieurs esters d'acide gras en C₁₈ (linoléique, stéarique) et en C₁₆ (palmitique). Naturellement l'ester (I) n'est pas limité aux monoesters d'acides gras et de sorbitan mais s'étend aux
10 di et/ou au tri-esters et à leurs mélanges. En tout état de cause, l'un des critères de sélection de cet ester (I) est avantageusement l'appartenance à la fourchette d'HLB comprise entre 1 et 9, ce qui lui donne une tendance lipophile marquée. L'HLB plus particulièrement préféré pour l'ester (I) est comprise entre 2,5 et 5,5.

En pratique, on privilégie donc des mélanges d'esters essentiellement
15 constitués d'oléates et, en quantités plus faibles, de palmitate, stéarate et linoléate de sorbitan. Il peut, par exemple, s'agir ainsi de sesquioléate de sorbitan, du type de ceux commercialisés sous la marque SPAN 83® ou ARLACEL 83® (ICI).

Comme autres exemples d'esters (I) de sorbitan, on peut citer les laurates de sorbitan, du type de ceux commercialisés sous la marque SPAN 20® ou ARLACEL 20® (ICI),
20 ALKAMULS SML (RHONE POULENC), les stéarates de sorbitan du type de ceux commercialisés sous la marque ARLACEL 60® (ICI) ou ALKAMULS SMS (RHONE POULENC), sans que cette liste soit exhaustive.

Il va de soi que, au sens de la présente invention, les esters (I) s'étendent à tous les analogues et dérivés des esters d'acide gras et sorbitan.

25 S'agissant du composé (II), il est choisi parmi les oléates et/ou les stéarates et/ou les ricinoléates de polyalkyleneglycol et de préférence de polyéthylène glycol (PEG),

de préférence parmi ceux dont le PEG a un poids moléculaire inférieur ou égal à 450, de préférence de l'ordre de 300.

30 Il peut, par exemple, s'agir ainsi de monooléate de PEG 300 du type de ceux commercialisés sous la marque TILOL 163® (UNION DERIVAN SA), EMULSOGEN A® (HOECHST). Comme autres exemples de composés (II), on peut mentionner le monooléate de PEG 400, du type de ceux commercialisés sous la marque SECOSTER MO 400 (STEPAN), REMCOPAL (CECA), ou l'acide
35 stéarique éthoxylé avec 8 motifs éthoxy (=stéarate de PEG 350) du type de ceux commercialisés sous la marque SIMULSOL M45® (SEPPIC) ou MYRJ 45® (ICI), le

ricinoléate de PEG, du type de ceux commercialisés sous la marque CEREX EL 4929® (AUSCHEM SpA) ou MARLOSOL R70® (HÜLS AG, STEPAN).

L'alcoxylate d'alkylphénol (III) est, de préférence, choisi parmi les nonylphénols et/ou les octylphénols polyéthoxylés, les nonylphénols polyéthoxylés étant particulièrement préférés.

En pratique, il s'agit e.g. de l'éthoxylate de nonylphénol. Il peut être avantageusement remplacé ou associé par un ou plusieurs autres alcoxyates d'alkylphénol. Il est ainsi intéressant de retenir les alcoxyates d'alkylphénol (III) dans lesquels le radical alkyle substituant le phénol comporte environ de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 5 à 20. En outre, il est également préférable de sélectionner les alcoxyates (e.g. éthoxylate) d'alkylphénol dans lesquels la chaîne alcoyle comporte, de préférence de 8 à 20 et, plus préférentiellement encore, de 8 à 15 groupes d'oxyde d'alkylène (e.g. oxyde d'éthylène) par molécule.

En pratique, on privilégie ainsi le nonylphénol polyéthoxylé :

$C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_m-OH$, avec $8 < m < 15$. Il est apparu en effet essentiel dans le cadre de l'invention de recourir à des nonylphénols polyéthoxylés, caractérisés non seulement par leur caractère hydrophile, mais également par des points de trouble, définis au sens de la norme DIN 53917 avec une solution aqueuse à 1% en masse supérieurs à 30° C. Une combinaison de ces caractéristiques a permis en effet d'obtenir non seulement des systèmes émulsifiants performants pour la préparation d'une émulsion eau-combustible au sens de l'invention, mais, en outre, d'obtenir des propriétés de tenue en température tout à fait remarquables et aptes à rendre cette émulsion stable dans un large domaine de température.

Comme autres exemples de composés (III), on peut citer les octylphénols polyéthoxylés en particulier ceux commercialisés sous la marque OCTAROX® (SEPPIC) et SINNOPAL OP_n® (SIDOBRE-SINNOVA).

Suivant une variante préférée de l'invention, le composé (III) du système émulsifiant est un mélange de nonylphénols polyéthoxylés, de préférence de deux nonylphénols polyéthoxylés ayant respectivement 9 et 12 restes oxyde d'éthylène

Sans que cela ne soit limitatif, les combustibles plus spécifiquement visés par la présente invention sont ceux dans lesquels l'hydrocarbure ou le mélange d'hydrocarbures entrant dans leur constitution, est (sont) choisi(s) dans le groupe de produits suivants : gazoles, essences, kérosènes, mazouts, carburants de synthèse, huiles végétales estérifiées ou non, et leurs mélanges.

De manière plus préférée encore, la présente invention concerne un groupe de combustibles particuliers que sont les carburants (gazoles, essences, kérosènes,

carburants de synthèse, huiles végétales ou animales estérifiées ou non) employés comme combustibles dans des moteurs à explosion ou moteurs thermiques.

Outre les hydrocarbures, l'eau et le système émulsifiant, le combustible ou carburant selon l'invention peut être additionné à l'aide d'un certain nombre de produits ayant diverses fonctionnalités.

5 Dans ce contexte, l'un des grands intérêts des émulsions *hydrocarbures/eau* selon la présente invention est d'offrir deux types de supports différents pour les additifs, à savoir : un support lipophile constitué par la phase continue hydrocarbure et un support hydrophile constitué par la phase aqueuse. Cela élargit considérablement les
10 possibilités d'introduction de composés additifs actifs. En effet, auparavant, seuls les composés oléosolubles pouvaient être incorporés aisément dans les combustibles et les carburants. Cette contrainte est désormais supprimée grâce à la présente invention, d'autant plus que la solubilité dans l'eau est une propriété offerte à un nombre de produits largement supérieur à celui des produits solubles dans les combustibles au
15 sens de l'invention.

Ainsi, il est envisageable conformément à l'invention, de doter le combustible ou le carburant émulsionné d'une fonction procétane à l'aide d'additifs solubles ou miscible dans l'eau ou bien encore dans les hydrocarbures. Ces additifs peuvent donc être constitués par un ou plusieurs produits procétanes choisis, de
20 préférence, parmi les peroxydes et/ou les nitrates et leurs mélanges. Les nitrates d'alkyle sont des exemples de procétanes susceptibles d'être incorporés dans l'émulsion par l'intermédiaire de la phase hydrocarbures. Les sels de nitrate sont les pendants hydrophiles des nitrates d'alkyles. Leur qualité de sels leur permet d'être supporté par la phase aqueuse.

25 La fonction anti-suie est une autre fonction qu'il est possible d'apporter dans les combustibles émulsionnés de l'invention. Les promoteurs d'une telle fonction sont avantageusement des additifs constitués par au moins un catalyseur métallique ou alcalinoterreux, aptes à favoriser la réaction de post-combustion des suies, ledit catalyseur étant de préférence à base de magnésium, calcium, barium, cérium, cuivre,
30 fer ou leurs mélanges. Ces promoteurs catalytiques de destruction des suies sont d'autant plus faciles à introduire que ce sont généralement des composés dont les sels sont solubles dans l'eau, ce qui les rend compatibles avec la phase aqueuse des émulsions selon l'invention. Il n'en va pas de même pour les combustibles classiques de l'art antérieur exclusivement constitués d'hydrocarbures hydrophobes.

Selon une variante de l'invention, il peut être avantageux de conférer des propriétés biocides, voire bactéricides aux combustibles émulsionnés. Ceux-ci peuvent donc éventuellement comprendre au moins un biocide, de préférence un bactéricide.

5 La fonction détergente peut également s'avérer intéressante pour les émulsions selon l'invention. Il convient donc d'envisager le cas où ces dernières comprennent un ou plusieurs agents ou additifs détergents.

La fonction antioxyde d'azote (NO_x) qui peut être apportée par des composés ammoniacés (du type urée, ammoniacque), est également prise en compte dans les combustibles et plus particulièrement dans les carburants.

10 On peut également rajouter une fonction anti-gel ou combustible émulsionné, en lui rajoutant des additifs anti-gels tels que des glycols ou des solutions salines.

Pour fixer les idées, un exemple pratique de composition de combustible émulsionné selon l'invention est donné ci-après :

- 15
- hydrocarbure(s) 50 à 99 % de préférence 65 à 99 %
 - eau 0,1 à 50 % de préférence 1 à 35 %
 - système émulsifiant 0,05 à 5 % de préférence 0,1 à 3 %
 - additifs 0,01 à 5 % de préférence 0,05 à 2 %.

20 Par ailleurs, la présente invention est parfaitement en phase avec le courant actuel d'utilisation de "pétrole vert" à titre de substituant partiel de carburant, notamment diesel. On peut ainsi envisager avantageusement l'incorporation d'au moins une huile végétale ou animale estérifiée ou non et/ou d'au moins un extrait de celle-ci, de préférence à raison de 1 à 60 % en poids. -

25 Il peut s'agir par exemple d'huiles de colza, de soja ou de tournesol estérifiées ou non, qui peuvent entrer dans la composition de carburant à hauteur de 5 %, 30 % ou bien encore 50 % en masse par exemple.

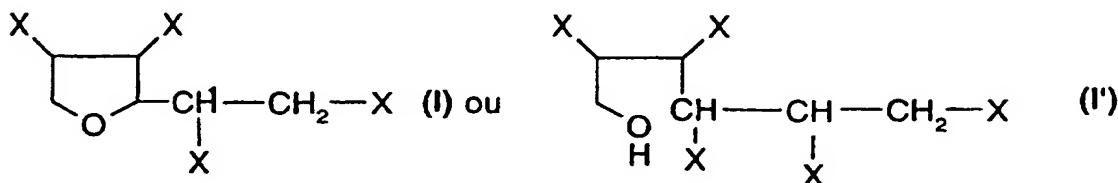
La présente invention concerne également une composition d'additifs pour carburant comprenant essentiellement :

- 30
- le système émulsifiant décrit supra
 - et éventuellement au moins un autre additif, de préférence choisi parmi les produits décrits ci-dessous, à savoir : procétanes, promoteurs catalytiques de combustion des suies, biocides, détergents, composés ammoniacés, anti-gels, huiles végétales estérifiées ou non et leurs mélanges.

35 Selon un autre de ces aspects, la présente invention concerne un procédé d'obtention d'un combustible émulsionné caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement de manière simultanée ou non :

- a - à mettre en oeuvre au moins un hydrocarbure, de l'eau et un système émulsifiant comprenant :

Δ (I) au moins un ester de sorbitol de formule générale :

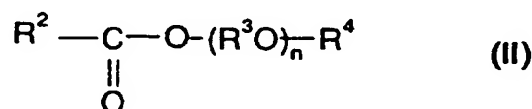


dans laquelle :

- 10
- les radicaux X sont identiques ou différents entre eux et correspondent chacun à : OH, R¹COO- avec R¹ représentant un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par des hydroxyles et ayant de 7 à 22 atomes de carbone, R¹ étant de préférence un reste acide gras privé d'un carboxyle terminal,

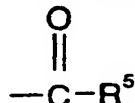
cet ester (I) présentant une HLB comprise ou égale à 1 et 9 ;

15 Δ (II) au moins un ester d'acide gras de formule générale :



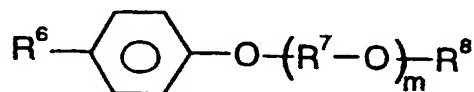
dans laquelle :

- 20
- R² représente un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par des fonctions hydroxyles et ayant de 7 à 22 atomes de carbone, R² étant de préférence un reste acide gras privé d'un carboxyle terminal,
 - R³ étant un alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₀, de préférence en C₂-C₃,
 - n est un nombre entier supérieur ou égal à 6 de préférence compris entre 6 et 30,
 - R⁴ correspond à : H, alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₀,



avec R⁵ répondant à la même définition que celle donnée supra pour R² ;

cet ester (II) ayant de préférence une HLB supérieure ou égale à 9 ;
 Δ (III) et/ou au moins un alkylphénolpolyalcoxylé de formule générale :



dans laquelle :

- R⁶ représente un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, de préférence en C₅-C₂₀ ;

- m est un nombre entier supérieur ou égal à 8, de préférence compris entre 8 et 15,

- R⁷ et R⁸ répondent respectivement aux mêmes définitions que celles données supra pour R³ et R⁴ de la formule (II),

cet ester (III) ayant de préférence une HLB comprise entre 10 et 15 ;

ce système émulsifiant ayant une HLB comprise entre 6 et 8 de préférence entre 6,5 et 7,5.

▷ et d'éventuels autres additifs ;

- b - à mélanger ces constituants de manière à former une émulsion eau dans huile,

- c - et à soumettre l'émulsion à un fractionnement de manière à réduire la taille des gouttelettes de phase dispersée aqueuse à une taille moyenne inférieure ou égale à 3 μm, de préférence 2 μm et plus préférentiellement encore 1 μm, avec un écart-type inférieur à 1 μm.

Le procédé selon l'invention peut donc être résumé à une formation d'émulsion et un fractionnement de cette émulsion, de manière à réduire la taille des gouttelettes de phase dispersée aqueuse jusqu'à obtenir et maintenir une granulométrie monodisperse de 1 μm avec un écart type inférieur à 1 μm.

La mise en émulsion repose en grande partie sur le système émulsifiant. Ce dernier a de préférence la composition suivante :

(I) de 2,5 à 3,5 parties en poids
 de préférence 3 parties en poids

- (II) de 1,5 à 2,5 parties en poids
de préférence 1,5 à 2 parties en poids
(III) de 0,5 à 1,9 parties en poids
de préférence 0,5 à 1,5 parties en poids.

5 Le procédé selon l'invention peut être l'un de ceux utilisables pour préparer le combustible (e.g. carburant) émulsionné perfectionné décrit supra. Il s'ensuit que par extension, les caractéristiques et les observations données dans la description ci-dessus à propos des produits mis en oeuvre dans l'émulsion, peuvent être intégralement transposées dans cette partie de l'exposé relatif au procédé.

10 Le fractionnement de l'émulsion est un traitement mécanique ou thermomécanique visant à rompre la force de cohésion des gouttelettes, de manière à promouvoir leur subdivision. Les moyens de fractionnement préférentiellement mis en oeuvre lors de l'étape (c), sont du type mélangeur statique, pompe centrifuge ou autre, broyeur colloïdal ou autre, mélangeur à rotor, mélangeur à ultra-son et autre procédé
15 de fragmentation d'un liquide dans un autre liquide non miscible.

En pratique, on peut utiliser les mélangeurs statiques à titre de moyens de fractionnement. Ces mélangeurs statiques sont des organes au travers desquels on fait passer l'émulsion à grande vitesse et dans lesquels celle-ci subit de brusques changements de direction et/ou de diamètre des canalisations qui composent l'intérieur
20 des mélangeurs. Ce qui conduit à une perte de charge, qui est un facteur d'obtention d'une émulsion correcte en finesse et stabilité.

Comme autres exemples de procédé de fabrication d'une émulsion, et suivant l'échelle de production visée, on peut utiliser un mélangeur à rotor du type de ceux commercialisés sous la marque ULTRA-TURRAX®, un homogénéisateur haute
25 pression du type de ceux commercialisés par APV-BAKER ou tout procédé connu de l'homme de l'art et permettant une extrapolation d'échelle aisée.

Selon une variante de mise en oeuvre du procédé de l'invention, les étapes b et c de mélange/fractionnement sont, par exemple, séquentielles, c'est-à-dire que la procédure consiste à mélanger dans un premier temps l'(ou les) hydrocarbure(s) et le
30 système émulsifiant et les éventuels additifs, le prémélange étant dans un deuxième temps mélangé et émulsionné avec l'eau.

Selon une autre variante du procédé de l'invention, on prévoit une mise en oeuvre des étapes - a - à - c - selon un mode continu.

Les étapes - a - à - c - du procédé selon l'invention se déroulent à
35 température ambiante, qui est aussi celle des fluides et des matières premières mises en oeuvre.

APPLICATION INDUSTRIELLE :

Compte-tenu de ces avantages en termes de stabilité, de faible pouvoir
5 polluant, de faible consommation et de prix, le combustible émulsionné conforme à l'invention et/ou obtenu par le procédé selon l'invention, est voué à de multiples applications industrielles et commerciales.

Le secteur visé en premier chef, mais toutefois non exclusivement, est celui des carburants, en particulier le gazole. Il devrait donc être possible désormais
10 de proposer au propriétaire de véhicules ou autres engins à moteur thermique (e.g. diesel) des carburants émulsionnés comprenant de 5 à 15 % en poids d'eau, sans qu'il soit nécessaire de modifier les réglages des moteurs.

En outre, moyennant quelques adaptations relativement mineures des moteurs, ceux-ci pourront fonctionner efficacement, économiquement et de manière
15 peu polluante, avec des carburants émulsionnés comprenant de 35 à 45 % en poids d'eau.

Cela représente un progrès technique considérable dans le domaine des carburants. Il est également possible d'escompter des retombées bénéfiques dans le domaine des combustibles pour machines thermiques telles que des chaudières, des fours, des
20 turbines à gaz, des générateurs etc. Dans de tels cas, le combustible concerne peut être le mazout.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples qui suivent et qui décrivent la préparation, la caractérisation structurelle et fonctionnelle des carburants émulsionnés selon l'invention, de même que des tests comparatifs
25 montrant la supériorité des émulsions selon l'invention par rapport à l'art antérieur le plus proche. Ces exemples mettent également en exergue tous les avantages et les variantes de mise en oeuvre de ces émulsions *hydrocarbures/eau*.

L'illustration des exemples est réalisée à l'aide des figures 1 à 4 annexées.

DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente une photographie au microscope optique avec un
30 grossissement donné d'une émulsion *eau/gazole* conforme à l'invention, avec des gouttelettes de phase dispersée aqueuse, de taille inférieure ou égale à 1 μm .

La figure 2 représente une photographie au microscope optique avec le même grossissement que celui de la figure 1 d'une émulsion *eau/gazole* conforme à
35 l'art antérieur le plus proche, avec des gouttelettes de phase dispersée aqueuse, de taille supérieure ou égale à 10 μm .

La figure 3 représente un schéma d'un exemple de dispositif de fractionnement d'émulsion, susceptible d'être mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

La figure 4 représente un graphe d'un régime moteur (tour/minute) cyclique en fonction du temps t (seconde), imposé à des bus équipés d'un moteur diesel, pour la réalisation de tests de caractérisation fonctionnelle des carburants émulsionnés selon l'invention et selon l'art antérieur. (Exemple II).

La figure 5 représente un graphe de la répartition granulométrique monodisperse d'un carburant émulsionné suivant l'invention, dans lequel est reporté en abscisse le diamètre moyen \bar{d} des gouttelettes de la phase aqueuse et en ordonnée $\Delta N/N$, N étant le nombre total des gouttelettes et ΔN le nombre de gouttelettes d'un \bar{d} donné.

La figure 6 représente les cycles de variations de température et d'agitation appliqués aux formulations été (fig. 6.1) et hiver (fig. 6.2) pour déterminer leur stabilité en utilisation.

EXEMPLES

EXEMPLE I :

On a préparé, selon la méthode intégrant les étapes a), b) et c) citée ci-dessus, plusieurs émulsions avec différentes compositions du système émulsifiant. Pour les besoins de la comparaison, la quantité totale d'agents tensioactifs a été maintenue constante et égale à 1,86 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion. La quantité totale de solution aqueuse (eau + éventuels additifs hydrosolubles tel que les biocides ou un antigel) est constante et égale à 13 % en poids dans toutes les formulations.

La formulation standard est détaillée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Formulation utilisée pour les exemples comparatifs

Composé	Référence (fournisseur)	composition (% poids)
Procétane	RV 100 (ELF ANTAR FRANCE)	0,87
Système émulsifiant	selon les exemples	1,86
Eau	selon les exemples	13*
Gazole	CEC RF 0387	84,27
Biocide Gazole	EB 7301 (ELF ANTAR FRANCE)	A**
Biocide Eau	EB 301 W (ELF ANTAR FRANCE)	B***

* L'eau dans la formulation hiver est additivée par 10 % poids de MEG (monoéthylèneglycol).

**** A** : dose de 1 pour 1000, par rapport au volume de gazole

***** B** : dose de 2 pour 1000, par rapport au volume d'eau.

Les compositions des systèmes émulsifiants testés sont données dans le tableau 2. Dans ce tableau 2, les compositions ont été présentées sous forme des proportions pondérales de chacun des constituants du système émulsifiant, étant précisé que celui-ci représente 1,86 % en poids de la formulation d'émulsion finale.

Pour l'interprétation du tableau 2, on peut préciser que

- les compositions A à F sont celles de l'invention,
- la composition G est celle décrite dans WO-93/18117.
- les compositions H à L servent d'exemples comparatifs démontrant la supériorité des compositions de l'invention sur celles ne comportant que deux des constituants ou celles présentant une HLB sortant de la gamme revendiquée.

Tableau 2 :

Composition	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Tensioactif												
Sesquioléate de sorbitan	3	3		1,5	1,5	1,5	1				1,5	1
Monooléate de sorbitan			3			1,5		1,5	1,5	1,5		
Laurate de sorbitan				1							1,5	
Stéarate de sorbitan					1,5							
PEG 300							1					
Monooléate de PEG 300	2		2	2	2	1					2	2
Monooléate de PEG 600								1				
Ricinoléate de PEG 300		2				1						
Nonylphénol éthoxylé 9 E0	1	1,5	1	1	1	1,5	1					3
Nonylphénol éthoxylé 12 E0	0,5		0,5						1			
Nonylphénol éthoxylé 30 E0										1	1,5	
Octylphénol-éthoxylé 9 E0					0,5							
HLB du système émulsifiant	7,5	7,7	7,6	6,5	7,8	7,9	8,2	10,1	8,1	9,2	9,6	10,1

La qualité de l'émulsion obtenue est caractérisée par les critères ci-après.

5 Critère granulométrique

Il s'établit par l'aspect homogène des gouttelettes d'eau dispersées dans la phase continue gazeuse, avec une faible polydispersité, une taille moyenne des particules

inférieure à 1 μm , avec un écart-type inférieur à 1 μm , établi par analyse d'images à partir de microphotographies.

Critère de stabilité

- 5 Ce critère est double et vise la stabilité dans des conditions d'utilisation (caractère dynamique) ainsi que la stabilité au stockage à différentes températures.

La stabilité en utilisation

- 10 Elle est caractérisée par une absence de démixtion/décantation ou autre rupture de l'émulsion observée sur un échantillon de 1 litre placé dans un récipient de verre à fond plat (type bécher), ayant subi un cycle simulant l'évolution de température du carburant séjournant dans un réservoir. On dit qu'il y a démixtion quand le volume du surnageant, correspondant à un relargage du gazole, est supérieur à 5 % du volume total de l'échantillon, ou quand il y a apparition d'un pied d'eau au fond du bécher.

- 15 Pour chaque formulation « été » et « hiver », le profil du cycle de variation des températures est illustré Figure 6. On notera que le système doit être agité (agitation mécanique douce, environ 60 t/mn), ou au repos selon la phase du cycle. La Figure 6.1. illustre le cycle formulation été et la Figure 6.2. celui de la formulation hiver.

20

La stabilité au stockage

Elle est caractérisée par une absence de démixtion/décantation après 3 mois de stockage statique dans des fioles tronconiques, pour 3 échantillons placés respectivement à 0° C, 20°C, et 40°C.

- 25 Ces critères ont été appliqués aux formulations obtenues à partir des compositions A à L, telles que décrites dans le tableau 3. Les résultats sont fournis dans le tableau 3. Certaines formulations sont additivées également par du méthanol (MeOH) en solution dans l'eau, le pourcentage étant exprimé en volume par rapport au volume de la formulation totale ou par de l'ester méthylique de colza (EMC) en solution dans le
- 30 gazole, le pourcentage étant exprimé en volume par rapport à celui de la formulation totale.

Tableau 3 :

Composition	A	A	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Formulation	été	hiver		été	été	été	été	été	été	été	été	été	été	été
Additif spécifique	-	-	5% EMC	-	-	-	-	-	-	7% MeOH	7% MeOH	7% MeOH	-	-
Dispersité granulométrique (d ₁)	mono 1 µm	mono 1 µm	mono 1 µm	mono 1 µm	mono 1 µm	mono 1 µm	mono 1 µm	mono 1 µm	poly 1-10 µm	poly 1-20 µm	poly 1-20 µm	poly 1-20 µm	poly 1-20 µm	poly 1-20 µm
Stabilité en utilisation	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non	non	non	non	non	non
stabilité au stockage														
à 0° C	4 s	3 m	3 s	4 s	4 s	3,5 s	4 s	4 s	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h
à 20° C	3 m	3 m	3 m	3 m	3 m	6 s	3 m	3 m	2 s	1 j	1 j	2 h	2 h	2 h
à 40° C	3 m	4 s	3 m	6 s	3 m	4 s	3 m	6 s	1 j	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h

Dans le tableau 3, les abréviations suivantes ont été utilisées :

h = heure

j = jour

s = semaine

5 m = mois

La stabilité au stockage s'apprécie par le temps plus ou moins long pour que la formulation présente le phénomène de démixtion.

EXEMPLE II : PREPARATION D'UNE EMULSION GAZOLE/EAU/SYSTEME EMULSIFIANT (SELON L'INVENTION ET SELON L'ART ANTERIEUR LE PLUS PROCHE)

10 **II.1. EMULSION SELON L'INVENTION (EMULSION 3 : 2 : 1)**

ETAPE - a -

II.1.1. - Pour la préparation de 200 kg d'émulsion, les matériaux de départ mis en oeuvre sont les suivants :

- 164 kg de gazole,
- 15 - 4 kg de système émulsifiant (SE) ;
- 2 kg d'un procétane du type nitrate d'alkyle commercialisé sous la référence CI 0801 par la Société OCTEL,
- 30 kg d'eau du réseau.

II.1.2. Obtention du système émulsifiant :

20 Les 4 kg de système émulsifiant sont obtenus en mélangeant dans un mélangeur à hélices tournant à quelques centaines de tours/min pendant quelques minutes :

- 3 parties en poids, soit 2 kg de SORBITHOM® S06 commercialisé par la société UNION DERIVAN SA,
- 25 - 2 parties en poids, soit 1,333 kg de monooléate de polyéthylène glycol de marque TILOL® 163 commercialisé par la société UNION DERIVAN SA ;
- 1 partie en poids, soit 0,666 kg d'éthoxylate de nonylphénol du type de celui commercialisé sous la marque NONILFENOL® 9M OXIETHIL® par la Société UNION DERIVAN SA.

30 Ce système émulsifiant présente une HLB de 7,2.

ETAPES - b - ET - c - PREMELANGE - FORMATION - EMULSION ET FRACTIONNEMENT

On incorpore les 4 kg de système émulsifiant dans les 164 kg de gazole et l'on homogénéise ce mélange à l'aide de l'agitateur à hélice tournant à un régime de
35 quelques centaines de tours/min pendant quelques minutes. Au cours de l'agitation, on

ajoute les 2 kg de procétane, les 30 kg d'eau étant ajoutés juste avant le fractionnement décrit ci-après.

Le dispositif mis en oeuvre est celui représenté à la **figure 3**. Ce dispositif est constitué :

- 5 - par un récipient 1 destiné à contenir un liquide 2 formé par tous les constituants de l'émulsion à l'exclusion de l'eau avant fractionnement ou par l'émulsion stabilisée en fin de fractionnement ;
- par des moyens de fractionnement 3 stricto sensu,
- et par un circuit 4 d'alimentation en eau (E).

10 Le récipient 1 est un conteneur classique, qui est alimenté de manière continue ou discontinue en prémélange *gazole/système émulsifiant/additif*.

 Les moyens de fractionnement 3 comprennent un mélangeur statique 5 du type de ceux de type SMV - 4DM 20 (5 éléments de mélange en série) commercialisés par la Société SULZER. Ce mélangeur est constitué par un cylindre creux présentant une

15 entrée et une sortie de fluide et définissant, à l'intérieur du cylindre, un parcours en zig-zag pour le fluide, à l'aide de plusieurs étages de cloisons transversales pourvue de fentes obliques formant des canalisations de passage de fluide. La sortie du mélangeur statique 5 est relié à un conduit 6 débouchant à l'intérieur du récipient 1 (moyens d'acheminement 6 de l'effluent dans le récipient 1), tandis que son entrée est connectée

20 à un conduit 7 équipé d'une pompe 8. L'extrémité libre 9 de cette canalisation 7 plonge dans le bain de prémélange ou d'émulsion 2 contenu dans le récipient 1. Elle est par ailleurs reliée en amont et au voisinage de l'entrée de pompe 8 à une canalisation 10 d'alimentation en eau, qui forme avec la vanne 11, le circuit 4 évoqué ci-dessus. Ce dispositif est de nature à assurer une importante perte de charge, à débit

25 nominal, de manière à provoquer la dispersion de l'émulsion.

 Le fractionnement à l'aide de ce dispositif s'opère de la manière suivante : après remplissage du récipient 1 par le prémélange gazole/SE/additifs, la pompe 8 est mise en fonctionnement de manière à instaurer une circulation de fluide au travers du mélangeur statique 5. On ouvre alors l'électrovanne 11 pour assurer l'alimentation en

30 eau et le mélange de celle-ci avec le prémélange G/SE/A au sein de la pompe 8, ce mélange étant ensuite acheminé vers le mélangeur statique pour y subir le fractionnement souhaité. La pression du fluide en sortie de pompe 8 est de 5 MPa.

 Dans le présent exemple, les 30 kg d'eau sont introduits en environ 1min. Le système fonctionne en boucle pour assurer un fractionnement pendant 30 min. On

35 obtient ainsi 200 kg d'émulsion répondant aux caractéristiques de l'invention. Cette

émulsion présente une couleur blanchâtre et une viscosité cinématique de 6,2 mm²/s à 20°C.

II.2. EMULSION SELON LES PROPORTIONS DE L'ART ANTERIEUR (EMULSION 1 : 1 : 1)

On prépare également 200 kg d'émulsion avec 164 kg de gazole, 4 kg de système émulsifiant, 2 kg d'additifs constitué par de l'oxyde de magnésium et du toluène et 30 kg d'eau.

Les proportions de SORBITHOM® S06 : TILOL 163® : NONILFENOL® 9 M OXIETHIL® sont de 1 : 1 : 1 et non de 3 : 2 : 1 comme prévu au paragraphe II.1. ci-dessus. Ce système émulsifiant présente une HLB de 8,7.

Le protocole opératoire mis en oeuvre est celui décrit dans la demande de brevet PCT WO 93/18 117.

LES 200 KG D'EMULSION OBTENUS AINSI SONT DE COULEUR BLANCHATRE.

EXEMPLE III : CARACTERISATION STRUCTURELLE ET FONCTIONNELLE DES EMULSIONS I.1. ET I.2. DE L'EXEMPLE I

15 A - STABILITE

1 - Observations au microscope

Les figures 1 et 2 annexées montrent clairement la différence de profil dimensionnel des gouttelettes de phase dispersée aqueuse. Dans le cas de l'émulsion II.1., on peut constater une homogénéité de diamètre des gouttelettes, avec une valeur maximale de l'ordre du µm ce qui établit la monodispersion des gouttelettes. Contrairement à cela, les gouttelettes d'eau de l'émulsion II.2. connues montrent une très grande disparité dimensionnelle, avec une majorité de gouttelettes de taille supérieure à 5 µm et une proportion non négligeable de gouttelettes de taille supérieure à 10 µm.

25 2 - Essais de stabilité lors d'un usage réel sur bus de transport en commun

Les bus utilisés pour ces essais sont des véhicules Renault Véhicules Industriels® de type R312, présentant un réservoir de gazole doté d'un soutirage en point bas, de façon à éviter le désamorçage de la pompe à injection en cas de freinage, de virage, ou de côte.

On approvisionne un premier bus avec 300 litres de l'émulsion selon II.1. et un deuxième bus comparatif également avec 300 litres de l'émulsion selon II.2.

Les deux bus effectuent un parcours de 100 km urbain.

Ils sont ensuite mis à l'arrêt pendant 48 heures.

On procède alors au redémarrage des deux bus. Les deux démarrent. Mais après 15 à 30 secondes de fonctionnement au ralenti le bus comparatif cale, ce qui n'est pas le cas pour le bus dont le carburant est formé par l'émulsion selon l'invention.

Le calage du bus comparatif s'explique par le manque de stabilité de l'émulsion II.2., qui a subi un déphasage par décantation gravitaire au cours de l'arrêt de 48 heures. Il s'ensuit que lors du soutirage de carburant en culot de réservoir, de grandes quantités d'eau déphasée ont été amenées par la pompe d'injection en chambre de combustion. Ces teneurs en eau trop importantes provoquent irrémédiablement le calage du moteur.

Par ailleurs, on peut s'attarder également sur les perturbations susceptibles d'être entraînées par les émulsions II.2, (instables contrairement aux émulsions II.1. selon l'invention), dans les éléments du circuit d'injection de tous les moteurs diesels. De tels circuits comportent un filtre ayant un seuil de filtration compris entre 1 et 2 μm correspondant au jeu fonctionnel de la pompe d'injection et de l'injecteur.

Dans le cas où des gouttes d'eau de diamètre supérieur ou égal au seuil de filtration sont amenés au contact du filtre, elles ne pourront pas ou peu migrer au travers des pores du filtre. Et il s'ensuivra donc une rétention d'eau et une accumulation d'eau dans le corps du filtre, ce qui est particulièrement néfaste. De plus, il pourrait également se produire une obturation et un colmatage indésirables du filtre.

Ce phénomène peut être mis en évidence ex situ en réalisant un circuit de circulation d'émulsion dans un filtre dont le seuil de filtration est de 1 - 2 μm . En travaillant à pression constante, on peut apprécier le colmatage :

- en mesurant les pertes de charge et les diminutions de débit,
- de même qu'en recueillant au fond du filtre de l'eau ou de l'émulsion

riche en eau se présentant sous forme de grosses gouttelettes.

Il est à noter que le phénomène de gel de l'eau, susceptible d'intervenir dans des conditions hivernales de circulation, ne ferait qu'accroître les risques et la vitesse de colmatage, dès lors que l'on n'emploie pas des émulsions selon l'invention mais des émulsions selon l'art antérieur comprenant des gouttelettes d'eau dont le \bar{d} est supérieur à 5 μm .

B. PROPRIETES DES EMULSIONS EAU/GAZOLE II.1. SELON L'INVENTION, SUR LE FONCTIONNEMENT DE MOTEURS DIESEL

1. BUS RVI 312 A MOTEUR DIESEL A INJECTION DIRECTE

On réalise une série d'essais sur les véhicules RVI R312 mentionnés ci-dessus en les soumettant à un cycle de fonctionnement tel que représenté sur la figure 4 et comprenant une phase R de ralenti, une phase A d'accélération, une phase P de plein

régime (plateau) et une phase D de décélération. Les régimes varient de 500 tr/min en phase R à 2 200 tr/min en phase P. La durée des phases RAPD du cycle est donnée sur le graphe. Dans les conditions d'essais ce cycle est répété quelques dizaines de fois sur les véhicules RVI 312.

5 *1.1. mesure opacité maximale des fumées pendant la phase A*

Cette mesure est réalisée à l'aide d'un opacimètre full flow (en ligne) de type technotest 490.

On réalise 5 mesures avec de l'émulsion II.1. selon l'invention et avec du gazole pur à titre de témoin. Il est à noter que le gazole employé pour la préparation
10 de l'émulsion utilisé est le même que le gazole témoin.

L'opacité maximale, exprimée en m^{-1} , est en moyenne de 3,51 pour le gazole pur et de 1,22 pour l'émulsion selon l'invention.

Cela représente une réduction de 65 % de l'opacité, à mettre au bénéfice de l'émulsion selon l'invention.

15 *1.2. teneur en moyenne en polluant invisible (NO_x et CO) et visible (fumée)*

(i) NO_x :

Les mesures de ce polluant NO_x ont été réalisées par chimiluminescence à l'aide d'un dispositif analyseur COSMA.

De la même façon que précédemment, on réalise cinq mesures sur du gazole pur et sur de l'émulsion II.1. préparé à partir d'un gazole ayant la même origine que le
20 gazole pur témoin. Les résultats obtenus sont les suivants :

- gazole pur : 266 v.p.m (volume par million),
- émulsion : 224 v.p.m ;

Soit une réduction de 16 %.

25 (ii) CO :

Les analyses de ce polluant dans l'échappement ont été réalisées à l'aide d'un dispositif analyseur COSMA à absorption infra-rouge. Même conditions qu'en (i).

Les résultats obtenus sont les suivants :

- gazole : 475 v.p.m
- 30 - émulsion : 216 v.p.m ;

Soit une réduction de CO de 33 %.

(iii) Particules solides :

Les mesures de particules solides sont réalisées à l'aide d'un minitunnel de dilution selon la méthode normalisée ISO 8178.

35 Mêmes conditions que ci-dessus.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- gazole pur : 45,6 mg/m³
- émulsion : 29,6 mg/m³.

Soit une réduction de particules solides de 35 % au bénéfice des émulsions selon l'invention.

5 2) PEUGEOT 106 - MOTEUR DIESEL A INJECTION INDIRECTE DE TYPE TU D5 VERSION ATMOSPHERIQUE

On réalise des essais à l'aide des véhicules Peugeot 106 visés ci-dessus, selon des protocoles normalisés dans l'Union Européenne pour l'homologation de véhicules, à savoir : ECE (parcours urbain) et EUDC (parcours péri-urbain - moteur chaud).

10 On mesure les teneurs moyennes en polluants dans ces conditions d'essai.

(i) NO :

- gazole : 0,64 g/km
- émulsion II.1. selon l'invention : 0,54 g/km.

Soit une réduction de 16 %.

15 (ii) hydrocarbures imbrulés :

Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur à ionisation de flamme, chauffé, dans les conditions standards définies par les normes ECE/EUDC.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- gazole pur : 0,08 g/km
- 20 - émulsion : 0,07 g/km ;

Soit une réduction de 8,8 %.

(iii) particules solides

- gazole : 0,04 g/km.
- émulsion II.1 : 0,02 g/km.

25 Soit une réduction de 46 %.

EXEMPLE IV : PREPARATION ET CARACTERISATION D'UNE EMULSION EAU/GAZOLE A 35 % EN POIDS D'EAU

IV.1. PREPARATION

La composition de l'émulsion préparée est la suivante :

- 30 - 122 kg gazole
- 4 kg système émulsifiant du type 3 : 2 : 1 : selon l'exemple II.1. (2 % du système émulsifiant) par rapport à la masse totale de l'émulsion,
- 4 kg de procétane, CI 0801 d'OCTEL
- 70 kg d'eau (35 %).

35 Le protocole de préparation est le même que celui donné à l'exemple II.1.

IV.2. CARACTERISATION

On réalise des effets sur un banc moteur monocylindre à injection directe de cylindrée de l'ordre de 500 cm³.

5 L'émulsion préparée en IV.1 est stable et présente sensiblement le même profil dimensionnel de gouttelettes aqueuses, que l'émulsion obtenue selon l'Exemple II.1.

Le régime imposé au moteur au cours des essais est de 2 250 tr/min avec une pression moyenne effective de 8,4 MPa (pleine charge).

Des mesures de gaz polluants sont effectués à l'échappement :

(i) sans recirculation de gaz d'échappement à l'admission.

10 Les méthodes de mesure sont les mêmes que celles citées précédemment.

*** NO_x :**

- gazole pur : 23,7 mg/s
- émulsion IV.1 : 11,0 mg/s ;

15 Soit une réduction de 54 %

*** fumées - Point BOSCH**

- gazole pur : 1,1
- émulsion IV.1. : 0,2 ;

Soit une réduction de 82 %.

20 (ii) Avec recirculation de gaz d'échappement à l'admission à hauteur de 16,5 %.

*** NO_x :**

- gazole pur : 7,95 mg/s
- émulsion IV.1. : 4,98 mg/s ;

Soit une réduction de 38 %.

25 *** Fumées - Point BOSCH**

- gazole : 3,6
- émulsion IV.1. : 1,6 ;

Soit une réduction de 55 % des fumées.

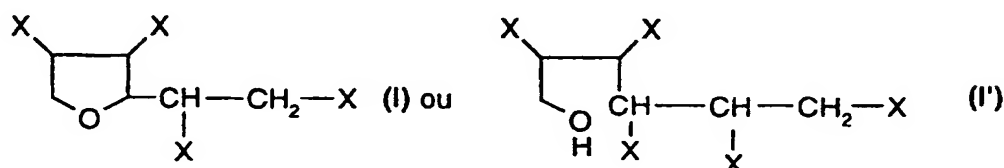
30 Sachant qu'un taux de 3,6 n'est pas acceptable alors qu'un taux de 1,6 est tout à fait tolérable.

REVENDEICATIONS :

1 - Combustible perfectionné, comprenant une émulsion d'eau dans au moins un hydrocarbure, caractérisé

→ en ce que cette émulsion comporte un système émulsifiant
5 comprenant :

Δ (I) au moins un ester de sorbitol de formule générale :

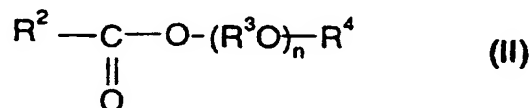


10 dans laquelle :

- les radicaux X sont identiques ou différents entre eux et correspondent chacun à : OH, R¹COO- avec R¹ représentant un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par des hydroxyles et ayant de
15 7 à 22 atomes de carbone, R¹ étant de préférence un reste acide gras privé d'un carboxyle terminal,

cet ester (I) présentant une HLB comprise entre 1 et 9 ;

Δ (II) au moins un ester d'acide gras de formule générale :

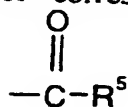


20

dans laquelle :

- 25 - R² représente un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par des fonctions hydroxyles et ayant de 7 à 22 atomes de carbone, R² étant de préférence un reste acide gras privé d'un carboxyle terminal,
- R³ étant un alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₀, de préférence en C₂-C₃,
- 30 - n est un nombre entier supérieur ou égal à 6 de préférence compris entre 6 et 30,

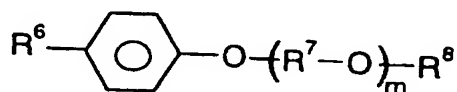
- R⁴ correspond à : H, alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₀,



avec R⁵ répondant à la même définition que celle donnée supra pour R² ;

5

cet ester (II) ayant de préférence une HLB supérieure ou égale à 9 ;
 Δ (III) au moins un alkylphénolpolyalcoxylé de formule générale :



10

dans laquelle :

- R⁶ représente un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, de préférence en C₅-C₂₀ ;
 - m est un nombre entier supérieur ou égal à 8, de préférence compris entre 8 et 15,
 - R⁷ et R⁸ répondent respectivement aux mêmes définitions que celles données supra pour R³ et R⁴ de la formule (II),
- cet ester (III) ayant de préférence une HLB comprise entre 10 et 15 ;

15

→ en ce que ce système émulsifiant a une HLB globale comprise entre 6 et 8, de préférence entre 6,5 et 7,5.

20

→ et en ce que l'émulsion est réalisée de telle sorte que la taille moyenne des gouttelettes de phase dispersée aqueuse soit inférieure ou égale à 3 μm, de préférence à 2 μm et plus préférentiellement encore à 1 μm, avec un écart-type inférieur à 1 μm.

25

2 - Combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'émulsion comprend au moins 5 % en poids d'eau et en ce que la concentration en système émulsifiant par rapport à la masse totale du combustible est inférieure ou égale à 3 % en poids, de préférence à 2 % en poids.

30

3 - Combustible selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le système émulsifiant comprend les composés (I), (II) et (III) et en ce que les proportions en ces composés sont les suivantes :

- (I) de 2,5 à 3,5 parties en poids
de préférence 3 parties en poids
- (II) de 1,5 à 2,5 parties en poids

de préférence 1,5 à 2 parties en poids

(III) de 0,5 à 1,9 parties en poids

de préférence 0,5 à 1,5 parties en poids.

5 4 - Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 3
caractérisé en ce que :

(I) est choisi parmi les oléates de sorbitan, le sesquioléate de sorbitan étant préféré,

10 (II) est choisi parmi les oléates et/ou les stéarates et/ou les ricinoléates de polyéthylène glycol (PEG),
de préférence parmi ceux dont le PEG a un poids moléculaire inférieur ou égal à 450, de préférence de l'ordre de 300.

(III) est choisi parmi les nonylphénols et/ou les octylphénols polyéthoxylés, les nonylphénols polyéthoxylés étant particulièrement préférés.

15 5 - Combustible selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé (II) du système émulsifiant est un mélange de nonylphénols polyéthoxylés, de préférence de deux nonylphénols polyéthoxylés ayant respectivement 9 et 12 restes oxyde d'éthylène.

20 6 - Combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'hydrocarbure est choisi dans le groupe de produits suivants : gazoles, essences, kérosènes, mazouts, carburants de synthèse, huiles végétales ou animales estérifiées ou non, et leurs mélanges.

25 7 - Combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'outre le système émulsifiant il comprend des additifs formés par un ou plusieurs composés procétanes choisis, de préférence, parmi les peroxydes et/ou les nitrates et leurs mélanges.

8 - Combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend, à titre d'additifs :

30 - au moins un catalyseur métallique ou alcalino-terreux de la réaction de post-combustion des suies, ledit catalyseur étant de préférence à base de magnésium, calcium, baryum, cérium, cuivre, fer ou leurs mélanges ;

- éventuellement au moins un biocide - de préférence un bactéricide

- et éventuellement au moins un antigel choisi parmi les glycols.

35 9 - Combustible émulsionné selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par la composition suivante :

- hydrocarbure(s) 50 à 99 % de préférence 65 à 99 %

- eau 0,1 à 50 % de préférence 1 à 35 %
- système émulsifiant 0,05 à 5 % de préférence 0,1 à 3 %
- additifs 0,01 à 5 % de préférence 0,05 à 2 %.

10 - Combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une huile végétale esterifiée ou non et/ou au moins un extrait de celle-ci, de préférence à raison de 1 à 60 % en poids.

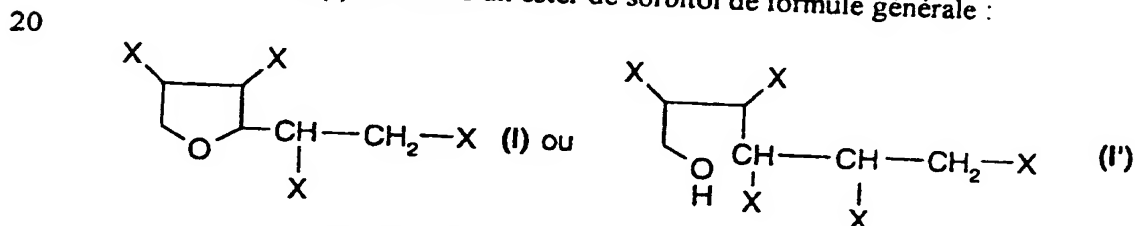
11 - Composition d'additifs pour combustible, en particulier carburant, caractérisé en ce qu'elle comprend essentiellement :

- le système émulsifiant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10,
- et éventuellement au moins un autre additif, de préférence choisi parmi les produits suivants : procétanes, promoteurs catalytiques de combustion et suies, biocides, détergents, composés ammoniaqués, anti-gels, huiles végétales et animales esterifiées ou non et leurs mélanges.

12 - Procédé d'obtention d'un combustible émulsionné caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement de manière simultanée ou non :

- a - à mettre en oeuvre au moins un hydrocarbure, de l'eau et un système émulsifiant comprenant :

Δ (I) au moins un ester de sorbitol de formule générale :

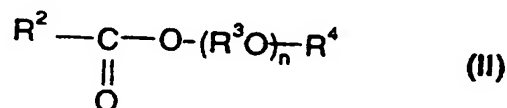


dans laquelle :

- les radicaux X sont identiques ou différents entre eux et correspondent chacun à : OH, R¹COO- avec R¹ représentant un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par des hydroxyles et ayant de 7 à 22 atomes de carbone, R¹ étant de préférence un reste acide gras privé d'un carboxyle terminal,

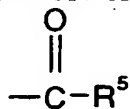
cet ester (I) présentant une HLB comprise ou égale à 1 et 9 ;

Δ (II) au moins un ester d'acide gras de formule générale :



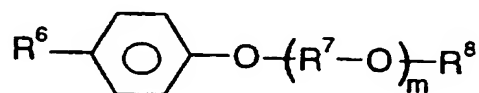
dans laquelle :

- R^2 représente un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par des fonctions hydroxyles et ayant de 7 à 22 atomes de carbone, R^2 étant de préférence un reste acide gras privé d'un carboxyle terminal,
- R^3 étant un alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} , de préférence en C_2-C_3 ,
- n est un nombre entier supérieur ou égal à 6 de préférence compris entre 6 et 30,
- R^4 correspond à : H, alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ,



avec R^5 répondant à la même définition que celle donnée supra pour R^2 ;

cet ester (II) ayant de préférence une HLB supérieure ou égale à 9 ;
 Δ (III) au moins un alkylphénolpolyalcoylé de formule générale :



dans laquelle :

- R^6 représente un alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{20} , de préférence en C_5-C_{20} ;
 - m est un nombre entier supérieur ou égal à 8, de préférence compris entre 8 et 15,
 - R^7 et R^8 répondent respectivement aux mêmes définitions que celles données supra pour R^3 et R^4 de la formule (II),
- cet ester (III) ayant de préférence une HLB comprise entre 10 et 15 ;

Ce système émulsifiant ayant une HLB comprise entre 6 et 8 de préférence entre 6,5 et 7,5.

▷ et d'éventuels autres additifs ;

- b - à mélanger ces constituants de manière à former une émulsion eau dans huile,

- c - et à soumettre l'émulsion à un fractionnement de manière à réduire la taille des gouttelettes de phase dispersée aqueuse à une taille moyenne inférieure ou égale à 3 μm , de préférence 2 μm et plus préférentiellement encore 1 μm , avec un écart-type inférieur à 1 μm .

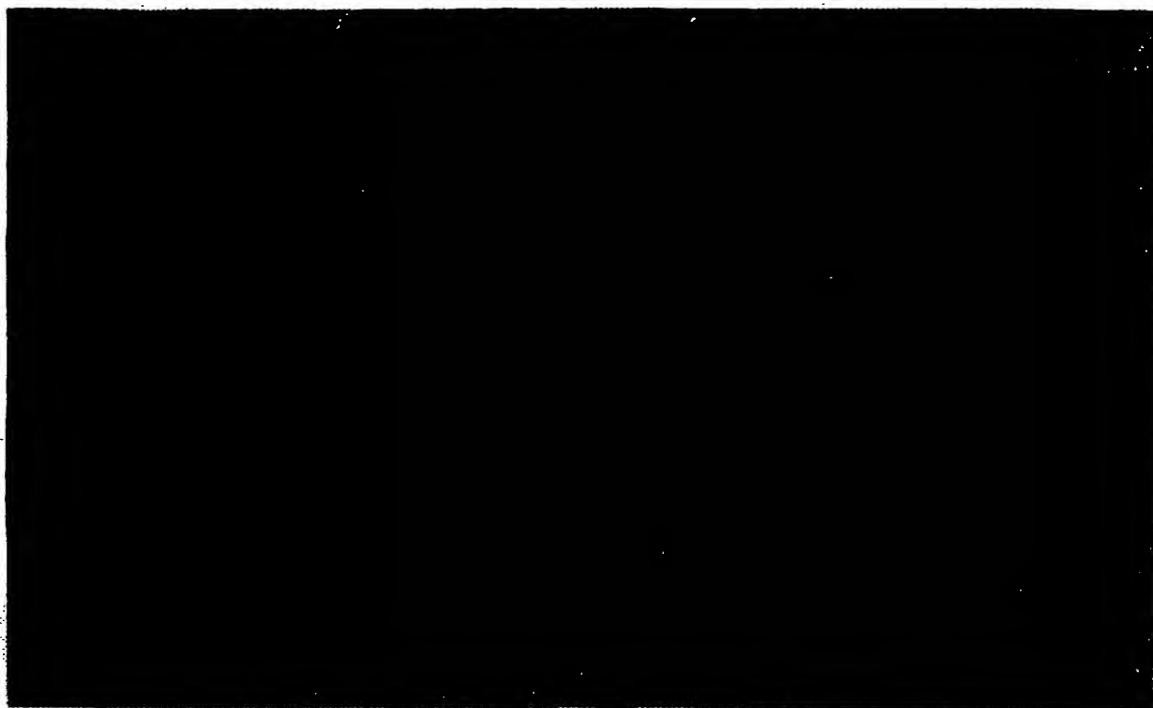
13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le système émulsifiant employé a la composition suivante :

- (I) de 2,5 à 3,5 parties en poids
de préférence 3 parties en poids
(II) de 1,5 à 2,5 parties en poids
de préférence 1,5 à 2 parties en poids
(III) de 0,5 à 1,9 parties en poids
de préférence 0,5 à 1,5 parties en poids.

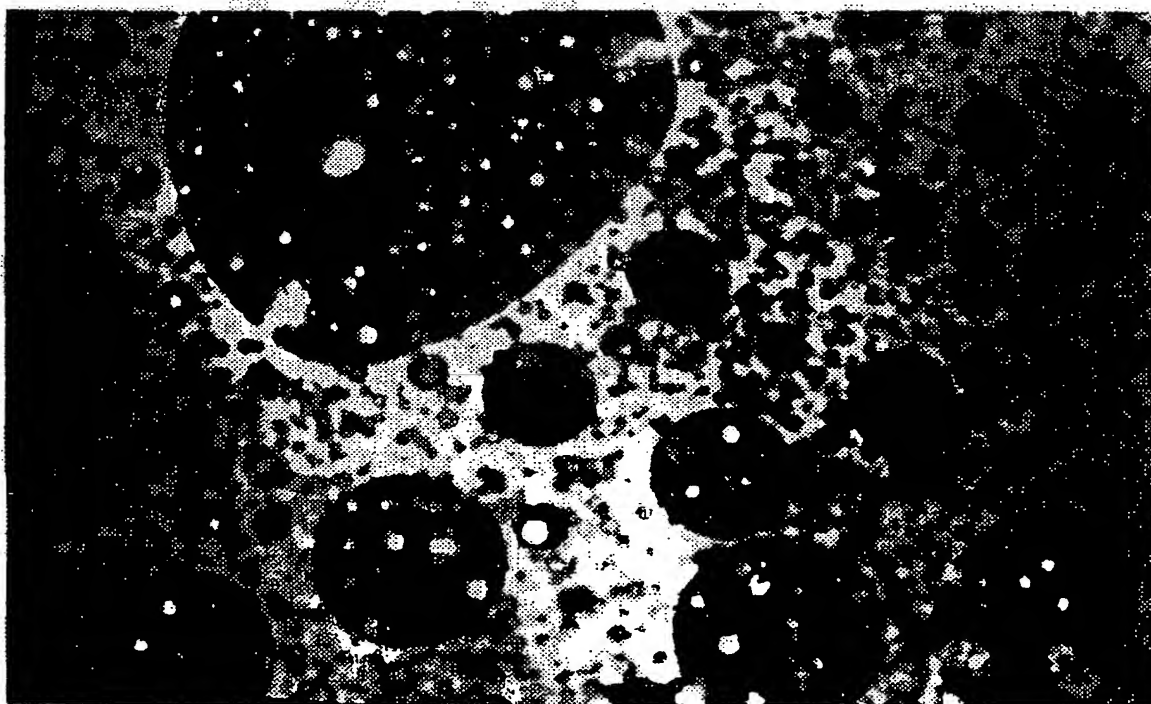
14 - Procédé selon la revendication 12 ou 13 caractérisé en ce que lors de l'étape - c -, l'on met en oeuvre des moyens de fractionnement du type tamis, mélangeur statique, mélangeur à rotor, mélangeur à ultra-sons.

15 - Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement :

- au moins un récipient (1) susceptible de contenir un prémélange (2) *hydrocarbure(s)/système émulsifiant/additif(s)* et/ou l'émulsion comprenant tout ou partie de l'eau qui rentre dans sa constitution,
- des moyens (3) de fractionnement de l'émulsion comportant, de préférence, au moins un mélangeur statique (5) dont l'entrée est reliée à un conduit (7) pourvu d'au moins une pompe (8) et dont l'extrémité libre (9) est destinée à plonger dans le conteneur (2) du récipient (1), la sortie du mélangeur (5) étant connectée à des moyens d'acheminement (6) de l'effluent dans le récipient (1),
- et d'un circuit (4) d'alimentation en eau, de préférence comprenant au moins une canalisation (10) équipée d'une vanne (11) et reliée au conduit (7) en amont de la pompe (8).



FIG_1



FIG_2

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

2/3

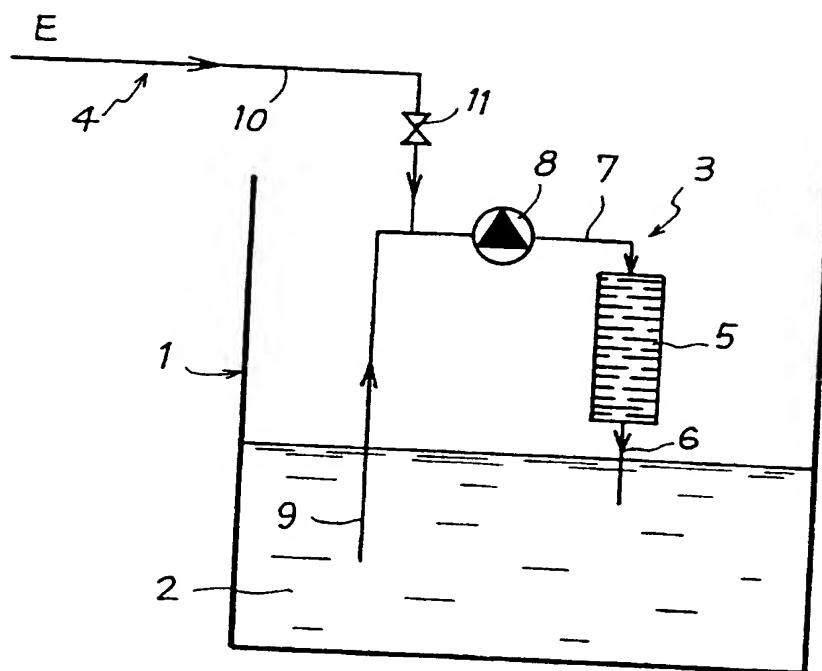


FIG. 3

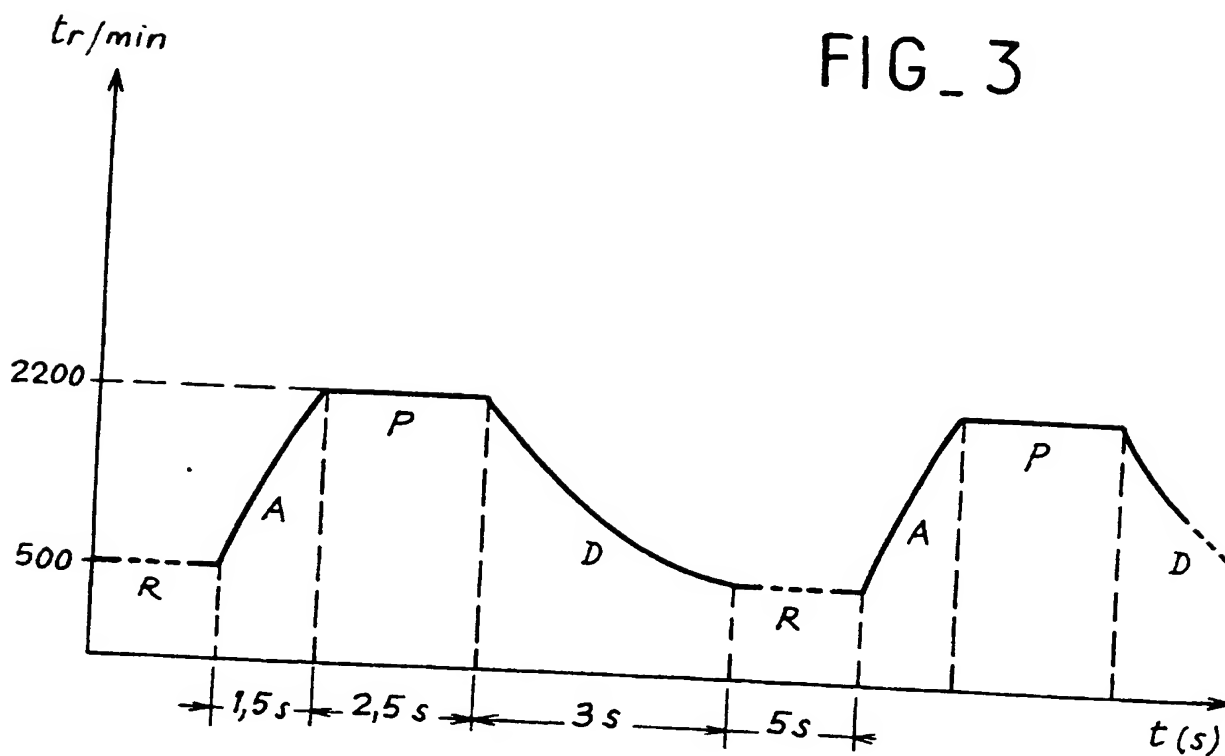


FIG. 4

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

3/3

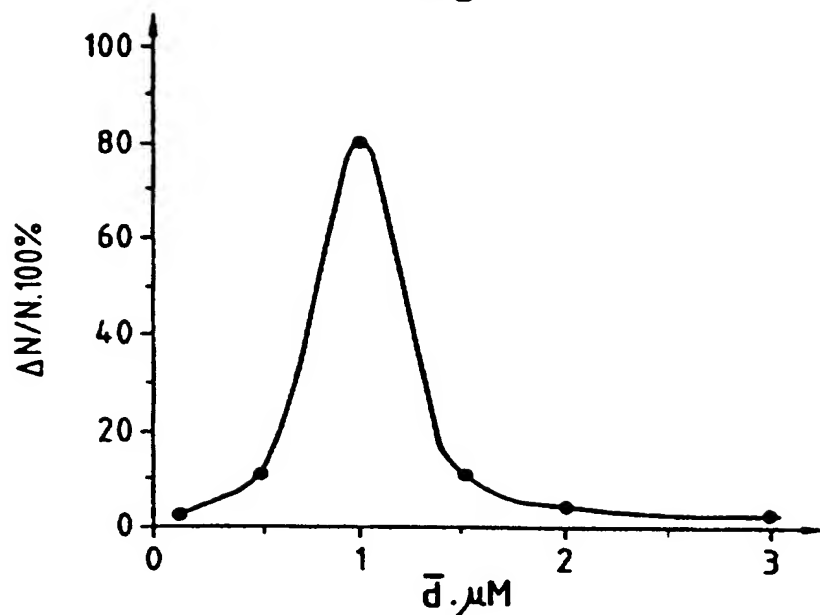


FIG.5

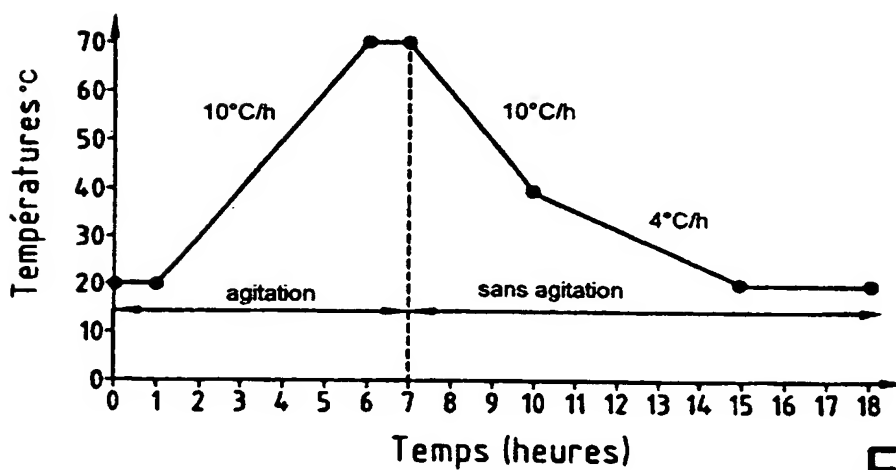


FIG.6.1

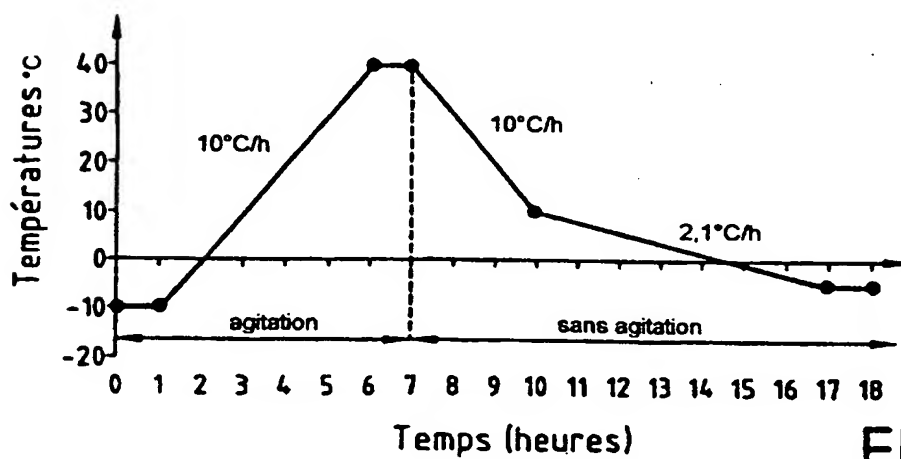


FIG.6.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
FR 97/00475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10L1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 18117 A (ECOTEC) 16 September 1993 cited in the application see claims 1-10,51 see page 8, line 8 - line 24	1-6,8,9
A	GB 2 217 229 A (ENERSOLVE CHEMICAL COMPANY LIM ;UNIV CITY (GB)) 25 October 1989 see claims 1,6,7,10,11	1,10
A	CH 678 283 A (ZUGOL) 30 August 1991 see claims 1,4	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *a* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 1997

Date of mailing of the international search report

08.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/JP97/00475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9318117 A	16-09-93	FR 2688225 A DE 69310901 D EP 0630398 A	10-09-93 26-06-97 28-12-94
GB 2217229 A	25-10-89	NONE	
CH 678283 A	30-08-91	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No
/FR 97/00475

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C10L1/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 93 18117 A (ECOTEC) 16 Septembre 1993 cité dans la demande voir revendications 1-10,51 voir page 8, ligne 8 - ligne 24	1-6,8,9
A	GB 2 217 229 A (ENERSOLVE CHEMICAL COMPANY LIM ;UNIV CITY (GB)) 25 Octobre 1989 voir revendications 1,6,7,10,11	1,10
A	CH 678 283 A (ZUGOL) 30 Août 1991 voir revendications 1,4	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (celle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 Juin 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08.07.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, 0

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Descriptive internationale No

PCT/1977/00475

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9318117 A	16-09-93	FR 2688225 A DE 69310901 D EP 0630398 A	10-09-93 26-06-97 28-12-94
GB 2217229 A	25-10-89	AUCUN	
CH 678283 A	30-08-91	AUCUN	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)